

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003229645 A**

(43) Date of publication of application: **15.08.03**

(51) Int. Cl.

**H01S 5/343**  
**H01L 21/205**  
**H01L 33/00**

(21) Application number: **2002024685**

(71) Applicant: **NEC CORP**

(22) Date of filing: **31.01.02**

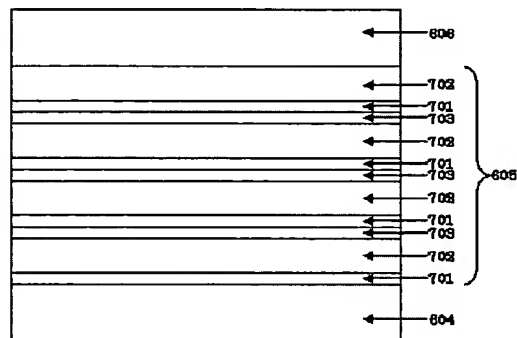
(72) Inventor: **KAZETAGAWA MUNYUKI**

(54) **QUANTUM WELL STRUCTURE,  
SEMICONDUCTOR ELEMENT EMPLOYING IT  
AND ITS FABRICATING METHOD**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a semiconductor element exhibiting excellent emission efficiency by eliminating the effect of piezoelectric field sufficiently while sustaining good crystallinity of an active layer.

**SOLUTION:** A quantum well active layer has a multilayer structure of a barrier layer undoped region ( $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  layer 702), a well layer (undoped  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layer 703) and a barrier layer n-type region (n-type  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  layer 701), formed sequentially. Concentration of Si is set not higher than  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in the barrier layer n-type region.



COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-229645

(P2003-229645A)

(43) 公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 S 5/343	6 1 0	H 0 1 S 5/343	6 1 0 5 F 0 4 1
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
33/00		33/00	C 5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-24685 (P2002-24685)

(22) 出願日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 風田川 統之

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100110928

弁理士 速水 進治

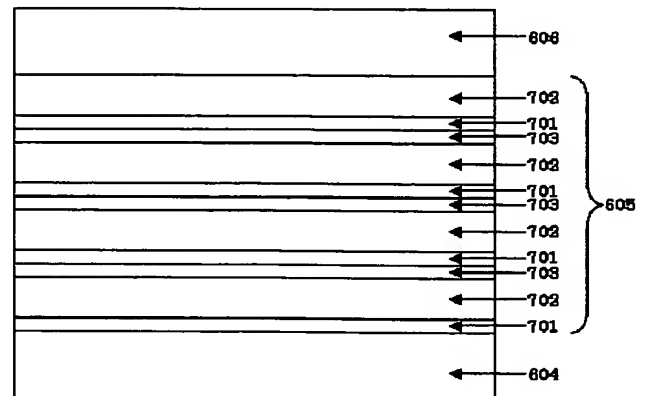
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 量子井戸構造およびそれを用いた半導体素子ならびに半導体素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活性層の結晶性を良好に維持しつつピエゾ電界の影響を十分に排除し、これにより、発光効率に優れた半導体素子を提供する。

【解決手段】 量子井戸活性層の構造を、障壁層アンドープ領域 ( $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 層702)、井戸層 (アンドープ  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層703) および障壁層 n 型領域 (n 型  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 層701) がこの順で形成された積層構造とする。障壁層 n 型領域の Si 濃度を  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以下とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 III族窒化物半導体からなる井戸層および障壁層が、 $[x, y, -(x+y), z]$  ( $x, y$  は任意の整数であり、 $z$  は自然数) で表される結晶軸方向に交互に積層してなる量子井戸構造であって、前記障壁層は、 $n$  型不純物のドーピングされた  $n$  型領域とアンドープ領域とを含み、前記  $n$  型領域の不純物濃度が  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以下であり、前記アンドープ領域上に前記井戸層が形成され、該井戸層上に前記  $n$  型領域が形成されたことを特徴とする量子井戸構造。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の量子井戸構造において、前記  $n$  型領域の不純物濃度が  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以上であることを特徴とする量子井戸構造。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の量子井戸構造において、前記アンドープ領域の不純物濃度が  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  未満であることを特徴とする量子井戸構造。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の量子井戸構造において、III族窒化物半導体基板の上に形成されたことを特徴とする量子井戸構造。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の量子井戸構造において、前記  $n$  型領域の厚みが  $2 \text{ nm}$  以上  $10 \text{ nm}$  以下であることを特徴とする量子井戸構造。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の量子井戸構造において、前記アンドープ領域の厚みが  $3 \text{ nm}$  以上であることを特徴とする量子井戸構造。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の量子井戸構造において、前記井戸層が  $I$  n を含むことを特徴とする量子井戸構造。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の量子井戸構造において、前記  $n$  型不純物が、 $Si$ 、 $O$ 、 $Ge$  および  $Sn$  からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含むことを特徴とする量子井戸構造。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の量子井戸構造において、前記障壁層中の前記  $n$  型領域と前記アンドープ領域との間の領域で  $n$  型不純物濃度が連続的に減少していることを特徴とする量子井戸構造。

【請求項 10】 請求項 1 乃至 9 いずれかに記載の量子井戸構造において、前記井戸層および障壁層を、それぞれ複数層備えたことを特徴とする量子井戸構造。

【請求項 11】 半導体基板と、その上に形成された量子井戸構造とを備え、前記量子井戸構造は、III族窒化物半導体からなる井戸層および障壁層が、 $[x, y, -(x+y), z]$  ( $x, y$  は任意の整数であり、 $z$  は自然数) で表される結晶軸方向に交互に積層してなり、前記障壁層は、 $n$  型不純物のドーピングされた  $n$  型領域とアンドープ領域とを含み、前記  $n$  型領域の不純物濃度が  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以下であり、前記アンドープ領域上に前記井戸層が形成され、該井戸層上に前記  $n$  型領域が形成され

たことを特徴とする半導体素子。

【請求項 12】 請求項 11 に記載の半導体素子において、前記  $n$  型領域の不純物濃度が  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以上であることを特徴とする半導体素子。

【請求項 13】 請求項 11 または 12 に記載の半導体素子において、前記アンドープ領域の不純物濃度が  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  未満であることを特徴とする半導体素子。

【請求項 14】 請求項 11 乃至 13 いずれかに記載の半導体素子において、前記基板がIII族窒化物半導体基板であることを特徴とする半導体素子。

【請求項 15】 請求項 11 乃至 14 いずれかに記載の半導体素子において、前記  $n$  型領域の厚みが  $2 \text{ nm}$  以上  $10 \text{ nm}$  以下であることを特徴とする半導体素子。

【請求項 16】 請求項 11 乃至 15 いずれかに記載の半導体素子において、前記アンドープ領域の厚みが  $3 \text{ nm}$  以上であることを特徴とする半導体素子。

【請求項 17】 請求項 11 乃至 16 いずれかに記載の半導体素子において、前記井戸層が  $I$  n を含むことを特徴とする半導体素子。

【請求項 18】 請求項 11 乃至 17 いずれかに記載の半導体素子において、前記  $n$  型不純物が、 $Si$ 、 $O$ 、 $Ge$  および  $Sn$  からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含むことを特徴とする半導体素子。

【請求項 19】 請求項 11 乃至 18 いずれかに記載の半導体素子において、前記障壁層中の前記  $n$  型領域と前記アンドープ領域との間の領域で  $n$  型不純物濃度が連続的に減少していることを特徴とする半導体素子。

【請求項 20】 請求項 11 乃至 19 いずれかに記載の半導体素子において、前記量子井戸構造を活性層とすることを特徴とする半導体素子。

【請求項 21】 請求項 11 乃至 20 いずれかに記載の半導体素子において、前記井戸層および障壁層を、それぞれ複数層備えたことを特徴とする半導体素子。

【請求項 22】 請求項 21 に記載の半導体素子を製造する方法であって、III族窒化物半導体の原料ガスおよび  $n$  型不純物の原料ガスを供給しながら前記  $n$  型領域を形成した後、前記  $n$  型不純物の原料ガスの供給を停止してIII族窒化物半導体の原料ガスを供給し、その後、成長雰囲気中の  $n$  型不純物の原料ガスが排除された状態で前記井戸層を形成する工程を含むことを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項 23】 請求項 22 に記載の半導体素子の製造方法において、 $n$  型不純物の原料ガスの供給を停止してから、前記井戸層の形成を開始するまでの時間を、 $30$  秒間以上とすることを特徴とする半導体素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、量子井戸構造の活性層を備えた半導体素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】III族窒化物半導体光素子において、活性層を障壁層と井戸層とが交互に積層された量子井戸構造とする技術が広く用いられている。量子井戸構造の採用により、素子の高出力化を図ることができる。

【0003】しかし、量子井戸構造を採用したレーザでは、ピエゾ効果によるキャリア分離が起こり、発光効率が低下することがある。図1は、InGaInからなる量子井戸のバンド図である。ピエゾ効果により井戸内に電界が印加され、図1のようなバンド構造となり、量子井戸に注入された電子と正孔が空間的に分離する。この結果、電子と正孔の波動関数の重なりが減少し、光学的遷移確率が減少するため発光効率が低下する。くわえて、電子と正孔が再結合して発光する際、両者が空間的に分離しているため、発光波長が長波長化してしまう。

【0004】こうした問題を解決するため、InGaIn量子井戸構造においては、障壁層にSi（シリコン）をドーピングする技術がしばしば採用される（例えば S. Nakamura et al. Appl. Phys. Lett. 72 (2) P.211）。障壁層にSiドーピングを行うと結晶中に電子が放出され、この電子が量子井戸層内で分布することによりピエゾ電界が遮蔽される。以下、障壁層にSiドーピングを行う従来技術について説明する。

【0005】図2は、窒化ガリウム系半導体光素子において量子井戸活性層にSiドーピングを行う従来技術の例である。図2において、斜線部はSiをドーピングしたn型領域、それ以外の部分はアンドープ領域である。

【0006】図2（a）は、特開2000-133883号公報に記載された構成である。同公報によれば、障壁層を特定の膜厚及び特定の濃度のn型不純物を添加し、且つ井戸層をアンドープとし、このアンドープ井戸層と前記障壁層とを組み合わせることにより、低Vf及び少リーク電流で光電変換効率を向上させることができ、低消費電力でさえも良好な発光出力を得ることができるとされている。しかしこの構成は、Siドーピングされた障壁層上に井戸層が形成されることとなるため、井戸層中に点欠陥が増加したり、井戸層と障壁層の界面が乱雑となったりすることがあり、結晶性の低下から発光効率の低下を招く原因となる。

【0007】図2（b）および（c）は、特開2000-332364号公報に開示された構成である。同公報には、障壁層内にSi濃度分布を付与する技術が開示され、図2（b）および（c）のように、最表面がGa面（c面）の場合とN面（-c面）の場合で異なる分布を付与することが記載されている。すなわち、最表面がN（窒素）面である窒化物半導体発光素子については、障壁層へのSiドーピングを行う際、n型側からよりp型側に近い部分にいくにしたがってドーピング濃度を下げることが記載され、最表面がGa（ガリウム）面の場合は、これとは逆にp型側からよりn型側に近い部分に向かうにした

がってドーピング濃度を下げることが記載され、これらの方法によってピエゾ電界を効果的に低減できることが記載されている。Ga面（c面）とN面は図12に示すような構造上の相違を有する。図12（a）の斜線部がGa面であり、図12（b）の斜線部がN面である。Ga面とN面では生成されるピエゾ電界の方向はちょうど逆向きになる。上記公報は、このピエゾ電界の方向を考慮し、図2（b）および（c）のようなドーピングプロファイルを提唱している。しかしながら、本発明者の検討によれば、これらの構成ではピエゾ電界の影響を必ずしも十分に排除できないことが確認されている。

【0008】図2（d）は、特開平11-340559号公報に開示された構成である。同公報記載の技術は、図2（d）のようなプロファイルで障壁層に多量のSiをドーピングすることにより、井戸層を挟む上下の領域において（図中AとB）の間でピエゾ電界と反対方向の電界を発生させ、これによりピエゾ電界に起因するキャリア分離を防止するものである。この方式では、ピエゾ電界と反対方向の電界を発生させるため、障壁層内に多量のSiをドーピングする必要がある。同公報の段落0010には、GaNの場合、 $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上のドーピングが必要であると記載され、実施例においては $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の不純物を導入した例が示されている。しかしながら、このような多量のSiを障壁層に導入した場合、活性層の欠陥が増加し、発光寿命が短くなる等、発光効率低下の原因となることがある。

【0009】図2（e）は、特開2001-102629号公報に開示された構成である。同公報記載の技術は、図2（e）のようなアンドープ領域CおよびEにn型ドーピングされた領域Dが挟まれた構成が開示されている。このような構成を採用することにより、素子特性の悪化を引き起こすことなく順方向電圧を低減できるとされている。しかしながら、これらの構成ではピエゾ電界の影響を十分に排除することは困難であった。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑み、活性層の結晶性を良好に維持しつつピエゾ電界の影響を十分に排除し、これにより、発光効率に優れた半導体素子を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、III族窒化物半導体からなる井戸層および障壁層が、 $[x, y, -(x+y), z]$ （ $x, y$ は任意の整数であり、 $z$ は自然数）で表される結晶軸方向に交互に積層してなる量子井戸構造であって、前記障壁層は、n型不純物のドーピングされたn型領域とアンドープ領域とを含み、前記n型領域の不純物濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、前記アンドープ領域上に前記井戸層が形成され、該井戸層上に前記n型領域が形成されたことを特徴とする量子井戸構造、が提供される。また本発明によれば、半導体基

板と、その上に形成された量子井戸構造とを備え、前記量子井戸構造は、III族窒化物半導体からなる井戸層および障壁層が、 $[x, y, -(x+y), z]$  ( $x, y$  は任意の整数であり、 $z$  は自然数) で表される結晶軸方向に交互に積層してなり、前記障壁層は、 $n$  型不純物のドーピングされた  $n$  型領域とアンドープ領域とを含み、前記  $n$  型領域の不純物濃度が  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以下であり、前記アンドープ領域上に前記井戸層が形成され、該井戸層上に前記  $n$  型領域が形成されたことを特徴とする半導体素子、が提供される。

【0012】本発明によれば、アンドープ領域上に井戸層が形成されているため、井戸層の結晶性が良好となる。 $n$  型不純物による結晶性の低下が抑制されるからである。

【0013】また、井戸層上に形成された障壁層の  $n$  型領域により、ピエゾ電界の影響が抑制される。井戸層直上の障壁層に  $\text{Si}$  をドーピングする方法としては、特開平 11-340559 公報にも開示されているが、これは、井戸層を挟む上下の領域においてピエゾ電界と反対方向の電界を発生させ、これによりピエゾ電界に起因するキャリア分離を防止するものであった。これに対し本発明は、井戸層に隣接する障壁層から井戸層へキャリアを注入し、これによりピエゾ電界に起因するキャリア分離を防止するものであり、上記公報記載の技術と異なる原理を採用する。かかる原理の相違により、本発明においては障壁層内の不純物濃度を  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以下と、前記特開平 11-340559 公報に記載された不純物濃度よりも低濃度に規定している。本発明者の検討によれば、このような低濃度の不純物の導入でも、井戸層直上に不純物を正確に導入すれば、十分なピエゾ電界によるキャリア分離を抑制することができることが明らかになった。本発明はかかる新規な知見に基づいてなされたものである。

【0014】本発明によれば、以上の構成の相乗作用により、活性層の結晶性を良好に維持しつつ、ピエゾ電界の影響を低減し、優れた発光効率を実現することができる。

【0015】本発明において、 $x, y$  は任意の整数であり、 $z$  は自然数である。こうすることによって、活性層の結晶性を良好に維持しつつピエゾ電界の影響を十分に排除し、これにより、一層発光効率に優れた半導体素子を提供することができる。

【0016】本発明において、障壁層とは井戸層よりもバンドギャップが大きく、井戸層を挟む上下両層を指す。単一量子井戸構造の場合にも井戸層を挟む上下両層を障壁層とする。なお、本発明において量子井戸構造は多重量子井戸でも単一量子井戸でもよい。

【0017】さらに本発明によれば、上記半導体素子の製造方法であって、III族窒化物半導体の原料ガスおよび  $n$  型不純物の原料ガスを供給しながら前記  $n$  型領域を

形成した後、前記  $n$  型不純物の原料ガスの供給を停止してIII族窒化物半導体の原料ガスを供給し、その後、成長雰囲気中の  $n$  型不純物の原料ガスが排除された状態で前記井戸層を形成する工程を含むことを特徴とする半導体素子の製造方法が提供される。

【0018】井戸層成長時に  $n$  型不純物が導入されると、発光効率が著しく低下しやすい。本発明に係る製造方法によれば、 $n$  型不純物の原料ガスが排除された状態で井戸層が形成されるので、このような問題を解消することができる。

【0019】この製造方法において、多重量子井戸構造を、気相成長法により成長装置から取り出すことなく形成する工程を含むものとすることができる。このとき、 $n$  型不純物の原料ガスの供給を停止してから、前記井戸層の形成を開始するまでの時間を、30秒間以上とする構成を採用することができる。たとえば、 $n$  型領域を形成した後、 $n$  型不純物の原料ガスの供給を停止する第一の工程と、前記アンドープ領域を形成する第二の工程と、前記井戸層を形成する工程とを含み、第一の工程終了時から第三の工程開始時までの時間を、30秒間以上とする構成を採用することができる。このように原料供給を停止する時間を設けることで、その後の成長層への  $n$  型不純物の混入を効果的に防止することができる。この停止時間は、好ましくは60秒間以上、最も好ましくは100秒間以上とする。こうすることによって、成長層への  $n$  型不純物の混入をより確実に防止でき、活性層、特に井戸層の結晶品質をより向上させることができる。本発明に係る量子井戸構造は、半導体レーザ、発光ダイオード等の発光素子、太陽電池、光センサー等の受光素子、変調器等に適用することができ、また、FET（電界効果型トランジスタ）等の電子素子に適用することもできる。具体的には、発光素子の活性層や光導波路層等に適用した場合、優れた発光効率を実現することができる。一方、電子デバイスにおいて  $n$  型  $\text{GaN}$  を成長する際、 $\text{GaN}$  系半導体では欠陥が多いため、大きな移動度を得るためには多量の  $n$  型不純物を添加する必要がある。その際、本発明に示すようにその  $n$  型層の下層部のみに  $n$  型不純物のドーピングを行い、その後にアンドープ層を成長することにより、さらに上層に成長する層の結晶性を悪化させることなく良質の  $n$  型半導体層が得られる。なお、本発明における積層方向とは、基板上に半導体層が積層していく方向をいう。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明においては、井戸層直上の  $n$  型領域の不純物濃度（平均濃度）を  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以下としている。こうすることにより、活性層の結晶性を良好に維持しつつ、ピエゾ電界の影響を低減し、優れた発光効率を実現している。 $n$  型領域の不純物濃度が高すぎると、活性層の結晶性が低下し、発光効率が低下する。 $n$  型不純物濃度の下限は、目標性能等に応じて

適宜定められるが、好ましくは $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上とする。このようにすればピエゾ電界によるキャリア分離を充分に抑制することができ、発光効率をより一層向上させることができる。なお、量子井戸内の不純物濃度は、たとえばSIMS（二次イオン質量分析）により測定することができる。

【0021】本発明において、井戸層直下の領域はアンドープ領域としている。アンドープ領域とは、n型不純物を所定濃度以上ドーピングしていない領域をいい、少量のn型不純物を含有するものも含まれる。アンドープ領域のn型不純物濃度は、たとえば、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 未満、好ましくは $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 未満とする。このようにすれば、アンドープ領域上に形成される井戸層の結晶性を良好にし、発光効率を向上させることができる。

【0022】本発明に係る発光素子の活性層は、多重量子井戸および単一量子井戸のいずれの構造であってもよい。多重量子井戸構造を採用した場合、良好な結晶性を維持しつつピエゾ電界の影響を排除する本発明の効果が、より顕著となる。多重量子井戸構造を採用する場合は、障壁層n型領域を形成した後、障壁層アンドープ領域を形成し、次いで井戸層を形成する手順となる。このとき、n型領域を形成した後、30秒以上、好ましくは60秒以上、さらに好ましくは100秒以上のn型不純物の原料供給を停止する時間を設けることで、その後の成長層へのn型不純物の混入を効果的に防止することができる。

【0023】本発明に係る発光素子は、障壁層アンドープ領域上に井戸層が形成され、その上に障壁層n型領域を形成された積層構造を有する。ここで、障壁層アンドープ領域上と井戸層とは、直接接していることが望ましいが、2nm以下の他の層が介在していてもよい。また、井戸層と障壁層n型領域との間には、直接接していることが望ましいが、2nm以下の極薄膜が介在していてもよい。たとえば井戸層と障壁層n型領域との間に2nm以下のアンドープ障壁層を有してもよい。

【0024】本発明においては、井戸層の直上の障壁層に所定濃度のn型不純物をドーピングする。図3は本発明における量子井戸のバンド構造を模式的に描いたものである。電子の波動関数の広がっている部分(裾がかかっている部分)にSiをドーピングすることにより電子が効率良くに井戸に注入され、発光効率が効果的に改善される。なお、障壁層への波動関数の浸み出しは2nm程度なので、井戸層の直上2nm以内にドーピングすると効果的である。この点について以下、図3を参照して説明する。

【0025】障壁層へ浸み出した波動関数は図3(a)のように指数関数的に減少する。そのときの侵入長 $\lambda$ は

【数1】

$$\lambda = \frac{h}{2\pi\sqrt{2mV}}$$

で与えられる。このとき $h$ はプランク定数( $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )、 $m$ は電子の有効質量( $1.82 \times 10^{-31} \text{ kg}$ )、 $V$ は井戸層に対する障壁層の高さである。これらから侵入長 $\lambda$ を求めると

【数2】

$$\lambda = \frac{h}{2\pi\sqrt{2mV}} \approx 2 \times 10^{-9} \text{ (m)}$$

すなわち、侵入長 $\lambda$ は約2nmと求まる。

【0026】以上のことから、井戸層の直上2nm以内にn型不純物をドーピングすると、発光効率の向上効果が顕著となる。井戸層の直上2nm以内のいずれかの部分にn型領域が存在すれば本発明の効果が得られる。すなわち、井戸層とn型領域との間に、2nm以下の極薄膜が介在していてもよい。しかしながら、障壁層へ浸み出した波動関数は図3(a)のように指数関数的に減少することから、上記効果を充分に得るためには、井戸層直上に接するようにn型領域を設けることが好ましい。

【0027】本発明において、アンドープ領域の厚みは、好ましくは3nm以上、より好ましくは5nm以上、最も好ましくは7.5nm以上である。厚みの上限は特にないが、たとえば20nm以下とする。このような厚みのアンドープ領域を設けることにより、n型領域による結晶性の低下が回復し、その上部に形成される井戸層の結晶性を良好にすることができる。

【0028】また、n型領域の厚みは、好ましくは2nm以上、より好ましくは3nm以上である。上限については、好ましくは10nm以下、より好ましくは8nm以下とする。n型領域の厚みが薄すぎるとピエゾ電界を充分に遮蔽することが困難となる。n型領域の厚みが厚すぎると活性層の結晶性が低下することがある。

【0029】本発明において、n型領域とアンドープ領域をあわせた障壁層全体のn型不純物濃度は、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下とすることが好ましい。このようにすれば、活性層の結晶性を良好に維持しつつ、一層優れた発光効率を実現することができる。

【0030】本発明において、基板は、種々のものを採用することができる。たとえば、GaN、AlGaN等のIII族窒化物半導体基板、サファイア、SiC、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等の異種材料基板等を用いることができる。このうち、III族窒化物半導体基板を用いた場合、発光効率の改善効果が、より一層顕著となる。サファイア等の異種材料基板を用いてGaN系半導体からなるレーザ構造を形成した場合、活性層中に多くの欠陥が含まれることとなり、キャリアが欠陥に捕捉され非発光再結合等が起こりやすくなる。これを避ける方法として、活性層中にSi等の不純物を比較的多量にドーピングして上記欠陥に局在させ、キャリアが欠陥に捕捉されることが有効となる。しかしながらこのような方法を採用した場合、前述したようにSiによる活性層の結晶品質が

低下し、発光効率が低下することがある。これに対し、基板として III 族窒化物半導体基板を用い、これと、本発明で規定する n 型不純物のドーピングプロファイルを有する量子井戸活性層とを組み合わせることにより、少量の n 型不純物で十分なピエゾ電界遮蔽効果が得られ、活性層の結晶性を良好に維持しつつ、効果的に発光効率を改善することができる。

【0031】上記観点から、III 族窒化物半導体基板の表面転位密度は、たとえば  $10^8$  個/cm<sup>2</sup> 以下であることが好ましい。このような低転位基板は、たとえば以下に示す F I E L O (Facet-Initiated Epitaxial Lateral Overgrowth) あるいはペンディオエピタキシ法等により得ることができる。

【0032】(F I E L O 法) サファイア等の基板の上に薄い GaN を形成し、その上にストライプ状の SiO<sub>2</sub> マスクを形成する。マスク開口部に GaN を選択横方向成長させることにより、表面転位密度の少ない GaN 層が得られる。これは転位が SiO<sub>2</sub> マスクでブロックされるだけでなく、選択横方向成長時に基板水平方向に曲げられる為である。この方法は、「応用物理 第 6 8 巻、第 7 号 (1999 年) 第 774 頁～第 779 頁」等に記載されている。

(ペンディオエピタキシ法) 基板の上に低温バッファ層を形成した後、単結晶からなる GaN 層を形成する。次いでマスクを用いて選択エッチングすることによりストライプ状に延びた GaN のパターンを形成する。この GaN ストライプの上面または側面から結晶成長させることにより、表面転位密度の少ない下地層を形成することができる。ペンディオエピタキシ法については、たとえば「Tsvetankas, Zheleva et. Al.; MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.38(1999)」等に記載されている。

【0033】なお、III 族窒化物半導体基板の表面転位密度は、エッチピットを測定する、あるいは、断面部を TEM 観察する等、公知の方法により測定することができる。

【0034】本発明における「III 族窒化物半導体」は、一般式  $In_x Al_y Ga_{1-x-y} N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) で表される窒化ガリウム系半導体としたときに効果的である。また、III 族窒化物半導体層は、ウルツ鉱型の結晶構造を有するものとしたときに、より効果的である。このような材料を用いた場合、活性層中に大きなピエゾ電界が発生し、ピエゾ電界の影響が顕著となることから、本発明によるピエゾ電界の抑制効果がより顕著に発揮される。

【0035】本発明に係る量子井戸構造は、III 族窒化物半導体からなる井戸層および障壁層が、 $[x, y, -(x+y), z]$  ( $x, y$  は任意の整数であり、 $z$  は自然数) で表される結晶軸方向に交互に積層してなる構成を有する。たとえば、ウルツ鉱型の結晶構造を有する III

族窒化物半導体層であって、結晶成長軸が、c 軸方向、すなわち  $[0001]$  方向に正の成分を有する半導体層とすることができる。このような半導体層として、たとえば、窒化ガリウム系半導体を例に挙げれば、 $(1-101)$  面、 $(11-21)$  面等を成長面とする半導体層が例示される。

【0036】このような結晶成長面の違いは、たとえば最表面がいかなる元素から構成されているかを評価することによって特定することができる。半導体材料として  $In_x Al_y Ga_{1-x-y} N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) を選択し、C 面、すなわち  $(0001)$  面を結晶成長面とした場合、最表面は図 12 に示すように Ga 面 (c 面) となる。最表面がいかなる面であるかを確認するためには、X 線分析が有効であるが、表面を所定の薬液でウェットエッチングすることにより簡便に確認することもできる。たとえば、窒化ガリウム系半導体の場合、水酸化カリウムのようなエッチング剤は、N 極性の面だけをエッチングすることが知られており、これを用いることにより Ga 面 (c 面) か N 面 ( $-c$  面) か、容易に判定することができる。本発明で規定する結晶成長面を有する半導体層とするためには、結晶成長基板、基板の結晶成長面、半導体層の成長条件等を適宜選択することが重要である。また、基板表面の洗浄を適切な条件で行うことも重要であり、たとえば、サファイア c 面上に、C 面、すなわち  $(0001)$  面を結晶成長面とする半導体層を成長させるためには、基板表面を水素雰囲気下、所定の条件で熱処理することが有効である。

【0037】本発明は、井戸層が In を含む構成に適用した場合、より効果的である。In は活性層中で相分離を起こしやすいことが知られている。このため量子井戸中にピエゾ電界が発生すると、In の相分離による組成不均一と、ピエゾ電界とによる作用とが相俟って、発振波長が多波長になる、或いは注入電流によって発光波長分布が変動するといった現象を引き起こす場合がある。本発明によれば、このような現象を効果的に抑制でき、In を含む量子井戸活性層本来の特性を発揮させることができる。

【0038】本発明において、n 型不純物は、Si、O、Ge および Sn からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含むものとするのが好ましい。このようにすれば、ピエゾ電界による発光効率の低下を有効に抑制できる。

【0039】本発明において、障壁層中の n 型領域とアンダー領域との間の領域で n 型不純物濃度が連続的に減少している構成を採用することができる。このようにすれば、活性層の結晶性を良好に維持しつつ、ピエゾ電界の影響を低減し、優れた発光効率を実現することができる。

【0040】

【実施例】〈実施例 1〉図 4 は本発明に係る III-V 族窒



化物半導体レーザの概略断面図である。図4において、C面を表面とする厚さ $330\mu\text{m}$ のサファイア基板401上に、厚さ $40\text{nm}$ の低温Ga<sub>0.93</sub>Nバッファ層402、厚さ $1.5\mu\text{m}$ のn型Ga<sub>0.93</sub>Nコンタクト層403、厚さ $1\mu\text{m}$ のn型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層404、厚さ $0.1\mu\text{m}$ のn型Ga<sub>0.93</sub>N光ガイド層405、厚さ $3\text{nm}$ のIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N量子井戸層と厚さ $10\text{nm}$ のIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層からなる3周期の多重量子井戸構造活性層406、厚さ $20\text{nm}$ のp型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nキャップ層407、厚さ $0.1\mu\text{m}$ のp型Ga<sub>0.93</sub>N光ガイド層408、厚さ $0.6\mu\text{m}$ のp型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層409、厚さ $0.05\mu\text{m}$ のp型Ga<sub>0.93</sub>Nコンタクト層410、Ni / Auの2層金属からなるp電極411、Ti / Alの2層金属n電極412が形成されている。図4において、p型クラッド層409とp型コンタクト層410はエッチングによって幅 $3\mu\text{m}$ のストライプ状のリッジ構造413に加工され、リッジの頭部を除いて形成されたSiO<sub>2</sub>膜414によって電流をリッジ部分のみに狭窄している。また、図4において、エッチングによりn型Ga<sub>0.93</sub>Nコンタクト層403を露出させ、その上面にn電極412を形成している。

【0041】次に、図4の層構造の工程について説明する。各半導体層の形成には有機金属化学気相成長装置(以下MOCVD)を用いた。成長圧力は半導体層の成長のすべての領域で100Torrとした。またV族元素供給源としてアンモニア(以下NH<sub>3</sub>)を、III族元素供給源としてトリメチルガリウム(以下TMG)、トリメチルアルミニウム(以下TMA)、トリメチルインジウム(以下TMI)、ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム(以下(EtCp)<sub>2</sub>Mg)、シラン(以下SiH<sub>4</sub>)を用い、有機金属についてはそれぞれのシリンダー温度を-10℃、20℃、30℃として、圧力760TorrのN<sub>2</sub>でバブリングすることにより、その飽和蒸気を反応管内に供給した。まず、反応管内にC面を表面とするサファイア基板401を設置し、水素雰囲気下で1100℃に加熱し、基板表面の洗浄を行った。次に基板温度を500℃とし、TMG5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給してサファイア基板401上に40nmの低温GaNバッファ層402を形成した。次にTMGの供給を中止し、基板温度を1100℃とした。ついでTMG15sccm、ドーパントとしてのSiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して基板上に厚さ1.5μmのn型GaNコンタクト層403を形成した。さらに、基板上にTMG15sccm、TMA5sccm、SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ1μmのn型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層404を、ついでTMG15sccm、SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ0.1μmのn型GaN光ガイド層405を形成した。つぎに、基板401の温度を800℃に保持し、TMG10sccm、TMI50sccmもしくは30sccm、SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して基板上に膜厚3nmのIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N量子井戸層と膜厚5nmのIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層の3周期からなる多重量子井戸構造活性層406を形成した。

【0042】ここで、多重量子井戸構造活性層406の形成について図5を用いて詳しく説明する。基板401の温

度を800℃に保持し、TMG10sccm、TMI30sccm、SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して2.5nmのn型In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層501を形成する。次にSiH<sub>4</sub>の供給のみを停止し、他の原料を100秒間供給し続け、7.5nmのアンドープIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層502を形成する。さらにTMIの供給量を50sccmに増量し、3nmのアンドープIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N井戸層503を形成する。この工程を3周期繰り返し、最後はアンドープIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層502で終了する。以上の活性層形成工程を、成長装置から取り出すことなく実施した。

【0043】このように形成した活性層406上にTMG15sccm, TMA5sccm, ドーパントとして(EtCp)<sub>2</sub>Mg 5sccm及びVNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ20nmのp型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nキャップ層407を形成した。ついで基板401の温度を1100℃に保持し、基板上にTMG15sccm, ドーパントとして(EtCp)<sub>2</sub>Mg 5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して厚さ0.1μmのp型Ga<sub>0.7</sub>N光ガイド層408を形成した。ついでTMG15sccm, TMA5sccm, ドーパントとして(EtCp)<sub>2</sub>Mg 5sccm及びVNH<sub>3</sub>10slmを供給してp型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層409を形成した。つぎに基板上にTMG15sccm, (EtCp)<sub>2</sub>Mg5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ0.05μmのp型Ga<sub>0.7</sub>Nコンタクト層410を形成した。その後、基板401を成長装置より取り出し、エッチングによりp型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層409とp型Ga<sub>0.7</sub>Nコンタクト層410を幅3μmのストライプ状のリッジ構造413に加工した。さらにリッジの頭部を除いてSiO<sub>2</sub>膜414を形成し、Ni / Auの2層金属からなるp電極411を真空蒸着により形成した。また、エッチングによりn型Ga<sub>0.7</sub>Nコンタクト層403を露出させ、その上面にTi / Alの2層金属からなるn電極412を真空蒸着により形成した。

【0044】得られた半導体レーザの活性層は、障壁層アンドープ領域／井戸層／障壁層 n 型領域がこの順で積層した構造を有し、各層のプロファイルは以下のとおりであった。

障壁層アンドープ領域（アンドープ $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 障壁層502）：層厚7.5 nm、Si濃度 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 未満

井戸層（アンドープIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N井戸層503）：層厚3 nm、Si濃度 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 未満

障壁層 n 型領域 (n 型  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  障壁層 501) : 層厚 2.5 nm、Si 濃度 (平均值)  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 

Si濃度はSIMSにより測定した。図11は本実施例で得られた量子井戸活性層のSi濃度プロファイルおよびIn濃度プロファイルである。SIMS分析では、イオンビームにより試料を掘り進むため、検出される元素が深さ方向へ打ち込まれ、得られるプロファイルが裾を引く。そのため、図11においてもSiが障壁層直下の井戸層にまで混入しているように見える測定結果となっているが、実際には井戸層（アンドープIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N井戸層503）の直上のみに制御性良くSiがドーパされている。

【0045】また、上記と同様のプロセスで半導体層を形成した試料についてウェットエッチングによる簡易評



価を行い、p型GaNコンタクト層410の極性を調べたところ、この層の表面はGa面(c面)であることが確認された。

【0046】本実施例の半導体レーザについて、発光強度および発光寿命を常法により評価したところ、発光強度は10a.u.、発光寿命は0.8nsであった。

【0047】本実施例では、n型不純物をドーブした障壁層を成長した後、n型不純物原料を停止する時間を設けることにより、反応管内部や成長装置の配管内に残留したn型不純物原料が井戸層成長中に供給されることを防ぐことができるため、井戸層がn型不純物に汚染されず、高品質な井戸層が得られる。この結果、上記のように発光効率の高い発光素子を得ることができる。

【0048】また、障壁層のうち井戸層直下の部分については、成長を阻害するn型不純物を導入せずアンドープとし、結晶性の向上を図っている。このアンドープ層を成長している間に、ドーブ層形成時に劣化した結晶性が回復する。このため、その上に形成される井戸層の結晶性を向上させることができ、この点からも、発光素子の発光効率が改善される。

【0049】なお、本実施例では、n型In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層501とアンドープIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層502の二種類の層で障壁層を形成しているが、この二種類のn型不純物の濃度の違う層の間に、スローブ状に濃度変化する層、または階段状に濃度変化する層を挿入し、濃度変化させることによって同様の効果を得ることができる。

【0050】〈実施例2〉図6は本実施例に係るIII-V族窒化物半導体レーザの概略断面図である。図6において、このIII-V族窒化物半導体レーザは、C面を表面とする厚さ330μmのn型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N基板601上にレーザ構造が形成されている。このn型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N基板601は、前述したFIELO法により作製したものであり、リン酸系溶液を用いて発生させたエッチングピットの密度を測定したところ、表面転位密度が10<sup>8</sup>個/cm<sup>2</sup>未満であった。基板の表面転位密度が低いと、その上部に形成される活性層の転位密度を低減でき、本発明に係るn型不純物のドーピングプロファイルによる発光効率の向上効果が、より顕著に得られる。以下、本実施例の半導体レーザの製造方法について説明する。

【0051】まずn型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N基板601上に、厚さ1.5μmのn型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N層602、厚さ1μmのn型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層603、厚さ0.1μmのn型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N光ガイド層604、厚さ3nmのIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N量子井戸層と厚さ10nmのIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層からなる3周期の多重量子井戸構造活性層605、厚さ20nmのp型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nキャップ層606、厚さ0.1μmのp型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N光ガイド層607、p型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N光ガイド層607上に形成され、方向の幅2μmのストライプ状開口部613を持った厚さ0.2μmの酸化珪素マスク608、酸化珪素マスク608上に選択的に形成された厚さ0.5μmのp型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層609、厚さ0.05μmのp型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>Nコンタクト層61

0、Ni / Auの2層金属からなるp電極611、Ti / Alの2層金属n電極612が形成されている。図6において、n型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N基板601の裏面にn電極612を形成している。

【0052】次に、半導体層の形成工程について説明する。半導体層の形成にはMOCVDを用いた。成長圧力は全ての領域で100Torrとした。またV族元素供給源としてNH<sub>3</sub>を、III族元素供給源としてTMG、TMA、TMI、(EtCp)<sub>2</sub>Mg、SiH<sub>4</sub>を用い、有機金属についてはそれぞれのシリンダー温度を-10℃、20℃、30℃として、圧力760TorrのN<sub>2</sub>でバブリングすることにより、その飽和蒸気を反応管内に供給した。まず、反応管内にC面を表面とするn型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N基板601を設置し、水素雰囲気下で1100℃に加熱し、ついでTMG15sccm、ドーバントとしてのSiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して基板上に厚さ1.5μmのn型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N層602を形成した。さらに、基板上にTMG15sccm、TMA5sccm、SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ1μmのn型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層603を、ついでTMG15sccm、SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ0.1μmのn型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N光ガイド層604を形成した。つぎに、N型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N基板601の温度を800℃に保持し、TMG10sccm、TMI50sccmもしくは30sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して基板上に膜厚3nmのIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N量子井戸層と膜厚10nmのIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層の3周期からなる多重量子井戸構造活性層605を形成した。

【0053】ここで、多重量子井戸構造活性層605の形成について図7を用いて詳しく説明する。N型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N基板601の温度を800℃に保持し、TMG10sccm、TMI30sccm、SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して2.5nmのn型In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層701を形成する。次にSiH<sub>4</sub>の供給のみを停止し、他の原料を100秒間供給し続け、7.5nmのアンドープIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層702を形成する。さらにTMIの供給量を50sccmに増量し、3nmのアンドープIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層703を形成する。この工程を3周期繰り返し、最後はアンドープIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層702で終了する。以上の活性層形成工程を、成長装置から取り出すことなく実施した。

【0054】つぎに量子井戸構造活性層605上にTMG15sccm、TMA5sccm、ドーバントとして(EtCp)<sub>2</sub>Mg 5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給し、厚さ20nmのp型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nキャップ層606を形成した。ついでN型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N基板601の温度を1100℃に保持し、基板上にTMG15sccm、ドーバントとして(EtCp)<sub>2</sub>Mg 5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給して厚さ0.1μmのp型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N光ガイド層607を形成した。つぎに酸化珪素マスク608を形成した。まずN型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N基板601を室温まで冷却したのち成長装置から取り出し、スパッタ装置により膜厚0.2μmの酸化珪素膜を形成したのち、フォトリソグラフ工程及びエッチング工程によって幅2.0μmの開口部613を形成した。その後、再びN型Ga<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N基板601を成長装置に設置して1100℃に加熱し、TMG15sccm、TMA5sccm、ドーバントとして(EtCp)<sub>2</sub>Mg 5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給してp型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層609を形成した。つぎにTMG15sccm、(EtCp)<sub>2</sub>Mg5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給

し、厚さ $0.05\mu\text{m}$ のp型Ga<sub>0.98</sub>Nコンタクト層610を形成した。その後、基板を成長装置より取り出し、リッジの頭部を除いて酸化珪素膜614を形成し、Ni / Auの2層金属からなるp電極611を真空蒸着により形成した。また、N型Ga<sub>0.98</sub>N基板601の裏面にTi / Alの2層金属からなるn電極612を真空蒸着により形成した。

【0055】得られた半導体レーザの活性層は、障壁層アンドープ領域／井戸層／障壁層n型領域がこの順で積層した構造を有し、各層のプロファイルは以下のとおりであった。

障壁層アンドープ領域 (In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層702) : 層厚7.5nm、Si濃度 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 未満

井戸層 (アンドープIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層703) : 層厚3nm、Si濃度 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 未満

障壁層n型領域 (n型In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層701) : 層厚2.5nm、Si濃度 (平均値) $4\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$   
Si濃度はSIMSにより測定した。

【0056】また、上記と同様のプロセスで半導体層を形成した試料についてウエットエッチングによる簡易評価を行い、p型Ga<sub>0.98</sub>Nコンタクト層610の極性を調べたところ、この層の表面はGa面(c面)であることが確認された。

【0057】本実施例の半導体レーザについて、発光強度および発光寿命を常法により評価したところ、発光強度は12a.u.、発光寿命は1.0nsであった。

【0058】本実施例では、n型不純物をドーブした障壁層を成長した後、n型不純物原料を停止する時間を設けることにより、反応管内部や成長装置の配管内に残留したn型不純物原料が井戸層成長中に供給されることを防ぐことができるため、井戸層がn型不純物に汚染されず、高品質な井戸層が得られる。この結果、上記のように発光効率の高い発光素子を得ることができる。

【0059】また、障壁層のうち井戸層直下の部分については、成長を阻害するn型不純物を導入せずアンドープとし、結晶性の向上を図っている。このアンドープ層を成長している間に、ドーブ層形成時に劣化した結晶性が回復する。このため、その上に形成される井戸層の結晶性を向上させることができ、この点からも、発光素子の発光効率が改善される。

【0060】さらに本実施例では、結晶成長下地基板として、低転位密度のN型Ga<sub>0.98</sub>N基板601を用いてい

る。このため、サファイア基板を用いた場合よりも量子井戸活性層の結晶性が良好であり、上記Si濃度プロファイルの採用による発光効率の改善効果がより顕著となる。

【0061】なお、本実施例では、n型不純物ドーブ層701とアンドープ層702の二種類の層で障壁層を形成しているが、この二種類のn型不純物の濃度の違う層の間に、スローブ状に濃度変化する層、階段状に濃度変化する層を挿入し、濃度変化させることによって同様の効果を得ることができる。

【0062】〈比較例1〉実施例2、図6に示した半導体レーザにおいて、活性層のSiドーピングプロファイルを図2(a)、(c)および(e)のようにした試料をそれぞれ作製・評価した。

【0063】試料aは、図2(a)のn型不純物ドーピングプロファイルを採用したものであり、障壁層10nm、井戸層3nmとしている。

【0064】試料bは、図2(c)のn型不純物ドーピングプロファイルを採用したものであり、障壁層10nm、井戸層3nmとし、障壁層アンドープ領域を5nm、障壁層n型領域を5nmとしている。

【0065】試料cは、図2(e)のn型不純物ドーピングプロファイルを採用したものであり、障壁層10nm、井戸層3nmとし、障壁層アンドープ領域を5nm、障壁層n型領域を各2.5nmとしている。

【0066】試料a, b, およびcにおいて、障壁層アンドープ領域ではSi濃度 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 未満、障壁層n型領域ではSi濃度 (平均値)を $4\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ とした。結果を表1に示す。井戸層直下をアンドープ、井戸層直上をn型ドーブした実施例2の構造を採用することにより、発光効率が顕著に改善されることが明らかになった。

【0067】〈比較例2〉実施例2、図6に示した半導体レーザにおいて、障壁層n型領域 (n型In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N層701)のSi濃度 (平均値)を $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ とした試料を作製・評価した。結果を表1に示す。本比較例のSi濃度では、発光効率はかえって低下することが明らかになった。

【0068】

【表1】

表1

試料	ドーピング方法	発光強度 / a. u.	発光寿命 / ns
比較例1 試料a	障壁層全体に一様ドーブ	9.0	0.6
比較例1 試料b	井戸層直下にドーブ	3.5	0.31
比較例1 試料c	スペーサー層あり (サンドイッチ構造)	4.3	0.37
実施例2	井戸層直後にドーブ	12	1.0
比較例2	井戸層直後にドーブ	8	0.6

【0069】〈参考例〉図9、図10および図13は、InGa<sub>N</sub>多重量子井戸活性層にSiをドーブした半導体レーザを作製し、発光寿命、PL発光波長（エネルギー）および発光強度を測定した結果を示すグラフである。半導体レーザの構造は、活性層を除き図2と同様である。量子井戸構造は、膜厚3nmのIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N量子井戸層と膜厚10nmのIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層の3周期からなる構造とし、障壁層全面にSiをドーブした。Si濃度はSIMSにより測定した。また、PL測定の励起光源には、ピコ秒モードロックTi:Sapphireレーザの第二次高調波(SHG)(370nm、80MHz、平均出力5mW)を用いた。

【0070】図9は、Si濃度と発光寿命の関係を示すグラフである。Siを $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えた濃度でドーピングすると急激に発光寿命が短くなり量子井戸が劣化していることが分かる。図10は、Si濃度とPL発光波長の関係を示すグラフである。Si濃度の増加につれて発光波長が短波化するが、その効果は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で飽和することが明らかになった。図13は、Si濃度と発光強度の関係を示すグラフである。Si濃度が高すぎても低すぎても発光強度は低下することが明らかになった。

【0071】以上のことから、Si濃度を高くしすぎると発光寿命が低下すること、Si濃度を低くしすぎると発光エネルギーおよび発光強度が低下することが確認された。

【0072】上記参考例に示すように、障壁層全面にSiをドーブした構造では、不純物濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超える領域では、ピエゾ遮蔽効果が飽和する一方、発光寿命が急激に低下するため、この領域において不純物濃度を高めても発光効率が低下することが確認された。上記参考例は障壁層全体にn型不純物をドーピングした例であるが、ここで得られた結論は、井戸層直下をアンドープ、井戸層直上をn型ドーブとした例（実施例2、比較例2）の比較においても同様にあてはまる。すなわち、井戸層直上の障壁層内の不純物濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度とする実施例2では発光効率の改善

効果が認められ、井戸層直上の障壁層内の不純物濃度を $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度とする比較例2では発光効率が悪化した。 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を超える不純物濃度とした場合、その後、アンドープ領域を介在させて井戸層を形成しても、アンドープ領域を形成している間に結晶性が十分に回復せず、井戸層の欠陥が多くなる結果、発光効率が悪化するものと推察される。本発明においては、以上の実験結果に基づき、井戸層直上の障壁層内の不純物濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下としている。

【0073】〈実施例3〉図8は本発明に係るIII-V族窒化物半導体発光ダイオードの概略断面図である。C面を表面とする厚さ330 $\mu\text{m}$ のサファイア基板801上に、厚さ40nmの低温Ga<sub>N</sub>バッファ層802、厚さ1.5 $\mu\text{m}$ のn型Ga<sub>N</sub>コンタクト層803、厚さ4 $\mu\text{m}$ のn型Ga<sub>N</sub>層804、厚さ7.5nmのアンドープGa<sub>N</sub>層805、厚さ3nmのIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N活性層806、厚さ5nmのn型Ga<sub>N</sub>層807、厚さ50nmのp型Al<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層808、厚さ20nmのp型Ga<sub>N</sub>コンタクト層809、Ni / Auの2層金属からなるp電極810、Ti / Alの2層金属からなるn電極811が形成されている。図8において、エッチングによりn型Ga<sub>N</sub>コンタクト層803を露出させ、その上面にn電極811を形成している。

【0074】次に、図8の層構造の工程について説明する。各半導体層の形成にはMOCVDを用いた。成長圧力は全ての領域で100Torrとした。またV族元素供給源としてNH<sub>3</sub>を、III族元素供給源としてTMG、TMA、TMI、(EtCp)<sub>2</sub>Mg、SiH<sub>4</sub>を用い、有機金属についてはそれぞれのシリンダー温度を-10℃、20℃、30℃として、圧力760TorrのN<sub>2</sub>でパブリックすることにより、その飽和蒸気を反応管内に供給した。まず、反応管内にC面を表面とするサファイア基板801を設置し、水素雰囲気下で1100℃に加熱し、基板表面の清浄を行った。次に基板温度を500℃とし、TMG5sccm及びNH<sub>3</sub>10slmを供給してサファイア基板801上に40nmの低温Ga<sub>N</sub>バッファ層802を形成した。次にTMGの供給を中止し、基板温度を1100℃とした。ついでTMG15sccm、ドーパントとしてのSiH<sub>4</sub>10sccm及びNH<sub>3</sub>1

0s1mを供給して基板801上に厚さ $1.5\mu\text{m}$ のn型Ga<sub>N</sub>コンタクト層803を形成した。さらに、基板上にTMG15sccm, SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10s1mを供給し、厚さ $4\mu\text{m}$ のn型Ga<sub>N</sub>層804を形成した。次にSiH<sub>4</sub>の供給のみを停止し、TMG15sccm及びNH<sub>3</sub>10s1mを100秒間供給し続け、厚さ7.5nmのアンドープGa<sub>N</sub>層805を形成した。その後、基板801の温度を800℃に保持し、TMG10sccm, TM150sccm及びNH<sub>3</sub>10s1mを供給して膜厚3nmのIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N活性層806を形成した。さらに、TMG10sccm, SiH<sub>4</sub>5sccm及びNH<sub>3</sub>10s1mを供給し、厚さ5nmのn型Ga<sub>N</sub>層807を形成した。

【0075】ついでサファイア基板801の温度を1100℃に保持し、TMG15sccm, TMA5sccm, ドーパントとして(EtCp)<sub>2</sub>Mg 5sccm及びNH<sub>3</sub>10s1mを供給してp型Al<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層808を形成した。つぎにTMG15sccm, (EtCp)<sub>2</sub>Mg5sccm及びNH<sub>3</sub>10s1mを供給し、厚さ20nmのp型Ga<sub>N</sub>コンタクト層809を形成した。その後、基板を成長装置より取り出し、Ni / Auの2層金属からなるp電極810を真空蒸着により形成した。また、エッチングによりp型Ga<sub>N</sub>コンタクト層809を露出させ、その上面にTi / Alの2層金属からなるn電極811を真空蒸着により形成した。

【0076】得られた発光ダイオードは、アンドープGa<sub>N</sub>層805／活性層806／n型Ga<sub>N</sub>層807がこの順で積層した構造を有し、各層のプロファイルは以下のとおりであった。

アンドープGa<sub>N</sub>層805：層厚7.5nm、Si濃度 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 未満

活性層806：層厚3nm、Si濃度 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 未満

n型Ga<sub>N</sub>層807：層厚5nm、Si濃度(平均値) $4\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$

Si濃度はSIMSにより測定した。

【0077】また、上記と同様のプロセスで半導体層を形成した試料についてウェットエッチングによる簡易評価を行い、p型Ga<sub>N</sub>コンタクト層809の極性を調べたところ、この層の表面はGa面(c面)であることが確認された。本実施例の発光ダイオードについて、性能評価したところ、良好な発光強度および発光寿命が得られた。

【0078】以上、本発明の実施例について図面を参照して説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、種々の変形例が可能である。たとえば、障壁層アンドープ領域と井戸層の間や、井戸層と障壁層n型領域の間に、2nm以下の極薄膜の他の層が介在していてもよい。また、n型不純物の種類や濃度についても、本発明の範囲を逸脱しない範囲で種々の形態を採り得る。

【0079】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、アンドープ領域上に井戸層が形成され、その上にn型領域が形成された積層構造を有し、かつ、n型領域におけるn型不純物濃度を所定の濃度に規定している。このた

め、活性層の結晶性を良好に維持しつつ、ピエゾ電界の影響を低減し、優れた発光効率を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】InGa<sub>N</sub>からなる量子井戸のバンド図である。

【図2】従来技術における、井戸層のn型不純物ドーピングプロファイルを示す図である。

【図3】本発明における量子井戸のバンド構造を模式的に描いた図である。

【図4】本発明に係るIII-V族窒化物半導体レーザの概略断面図である。

【図5】図4における多重量子井戸構造活性層の構造を示す図である。

【図6】本発明に係るIII-V族窒化物半導体レーザの概略断面図である。

【図7】図6における多重量子井戸構造活性層の構造を示す図である。

【図8】本発明に係るIII-V族窒化物半導体レーザの概略断面図である。

【図9】Si濃度と発光寿命の関係を示すグラフである。

【図10】Si濃度とPL発光波長の関係を示すグラフである。

【図11】実施例で得られた量子井戸活性層のSi濃度プロファイルおよびIn濃度プロファイルである。

【図12】Ga面およびN面の相違を説明するための図である。

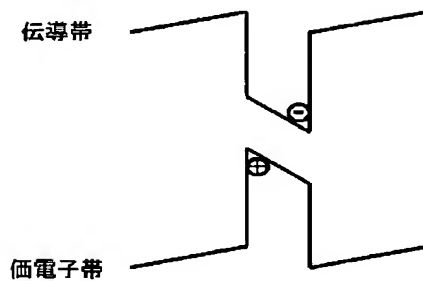
【図13】Si濃度とPL発光強度の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

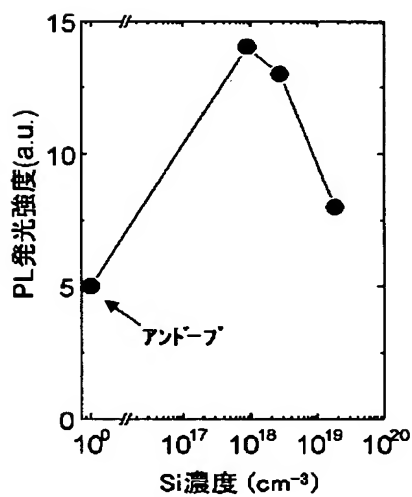
- 401 サファイア基板
- 402 低温Ga<sub>N</sub>バッファ層
- 403 n型Ga<sub>N</sub>コンタクト層
- 404 n型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層
- 405 n型Ga<sub>N</sub>光ガイド層
- 406 多重量子井戸構造活性層
- 407 p型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nキャップ層
- 408 p型Ga<sub>N</sub>光ガイド層
- 409 p型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層
- 410 p型Ga<sub>N</sub>コンタクト層
- 411 p電極
- 412 n電極
- 413 リッジ構造
- 414 SiO<sub>2</sub>膜
- 501 n型In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層
- 502 アンドープIn<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層
- 503 アンドープIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N井戸層
- 601 n型Ga<sub>N</sub>基板
- 602 n型Ga<sub>N</sub>層
- 603 n型Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層

- 604 n型GaN光ガイド層
- 605 多重量子井戸構造活性層
- 606 p型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ キャップ層
- 607 p型GaN光ガイド層
- 608 酸化珪素マスク
- 609 p型 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ クラッド層
- 610 p型GaNコンタクト層
- 611 p電極
- 612 n電極
- 613 開口部
- 614 酸化珪素膜
- 701 n型 $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 層
- 702 アンダー $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 層

【図1】

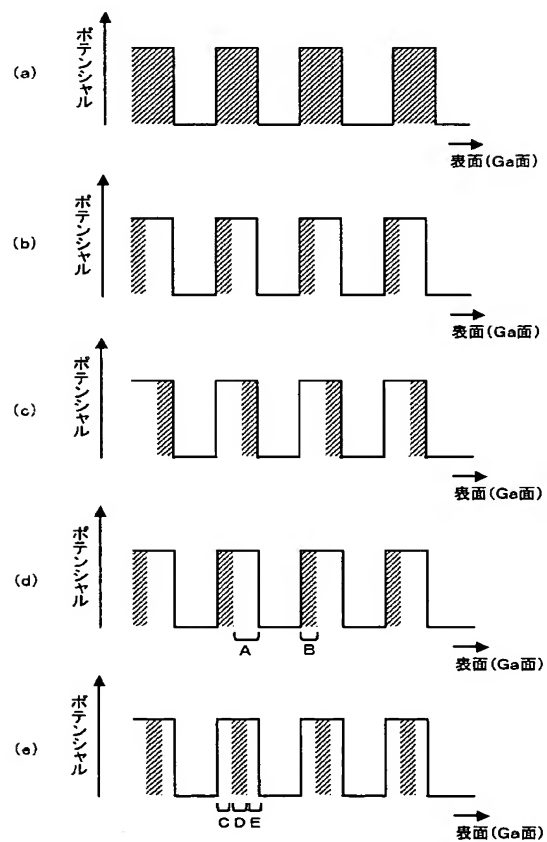


【図13】

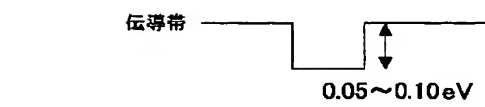
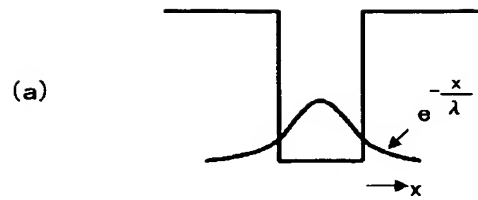


- 703 アンダー $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層
- 801 サファイア基板
- 802 低温GaNバッファ層
- 803 n型GaNコンタクト層
- 804 n型GaN層
- 805 アンダー $\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 層
- 806  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 活性層
- 807 n型GaN層
- 808 p型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 層
- 10 809 p型GaNコンタクト層
- 810 p電極
- 811 n電極

【図2】

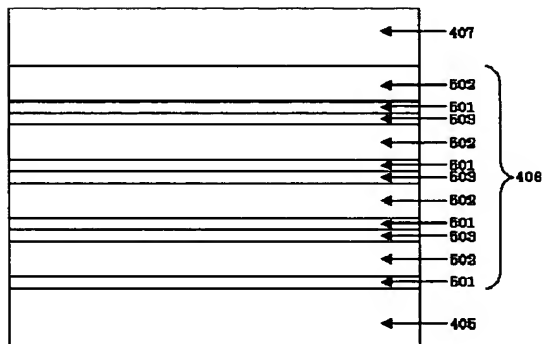


【図3】

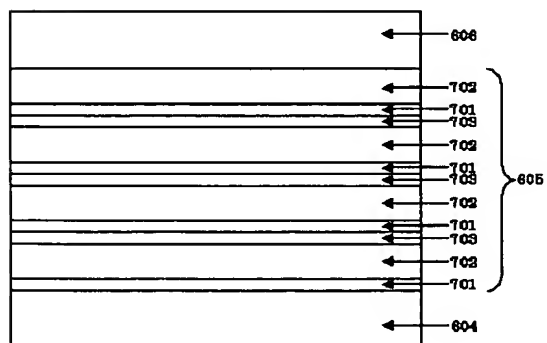


価電子帯

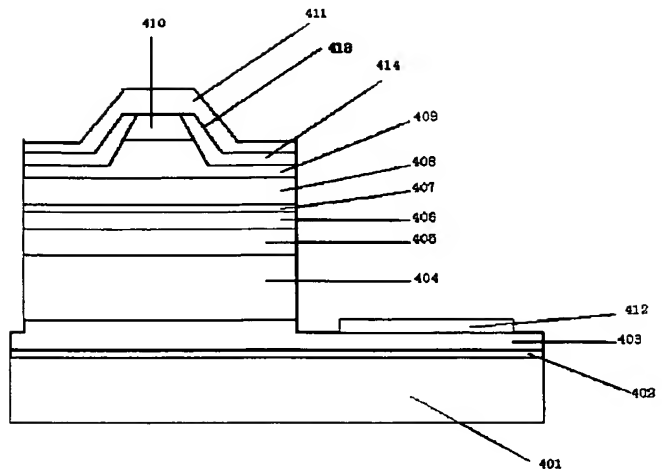
【図5】



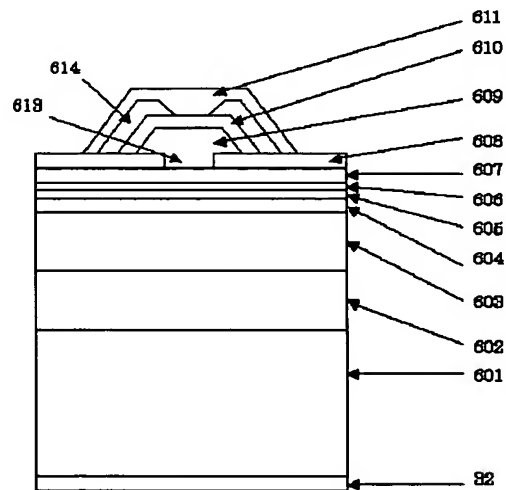
【図7】



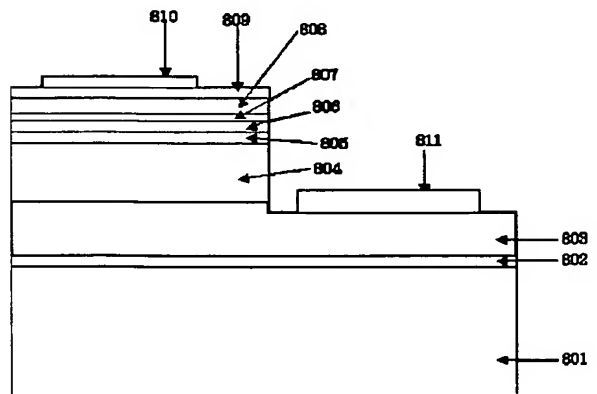
【図4】



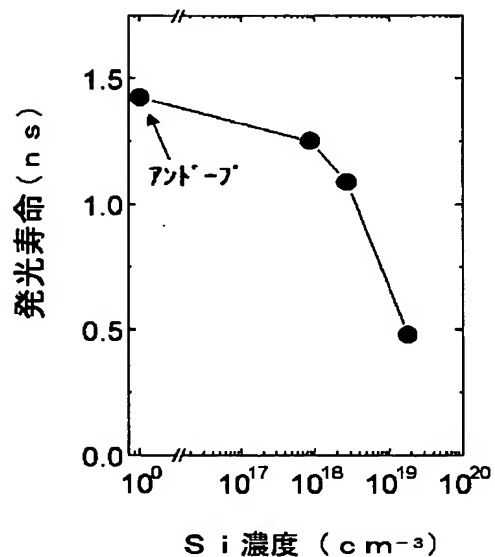
【図6】



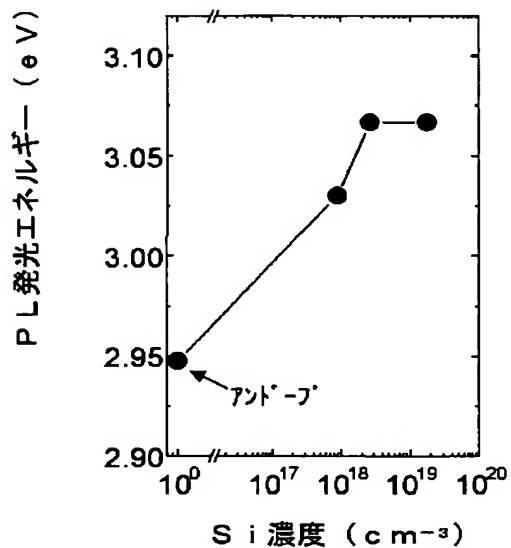
【図8】



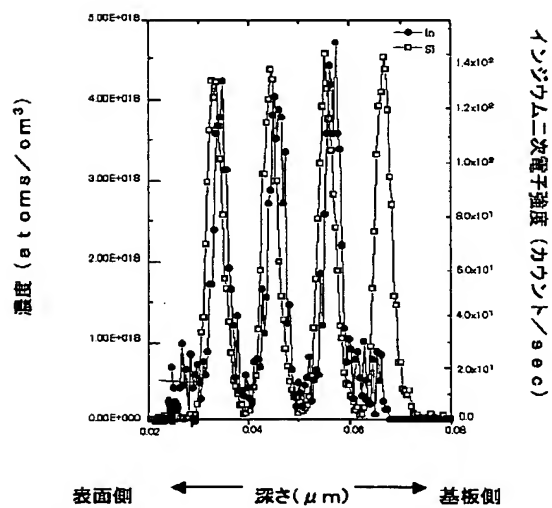
【図9】



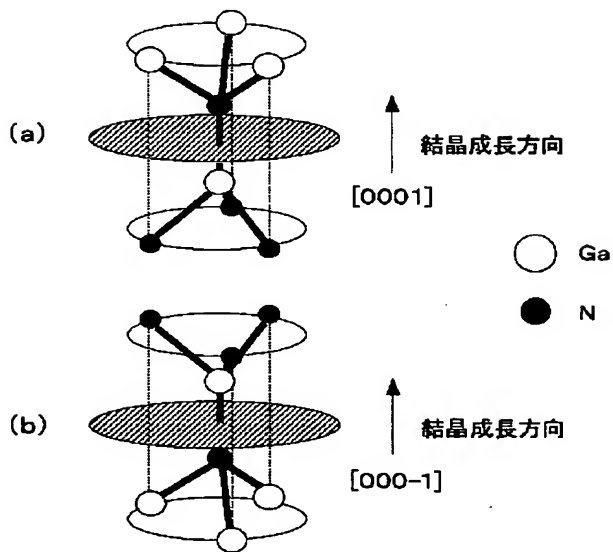
【図10】



【図11】



【図12】





フロントページの続き

F ターム(参考) 5F041 AA03 AA40 CA04 CA05 CA12  
CA23 CA40 CA46 CA49 CA57  
CA58 CA65 CA77 CA92  
5F045 AA04 BB05 DA53 DA55  
5F073 AA45 AA51 AA55 AA73 AA74  
AA89 CA02 CA07 CB02 CB05  
CB07 CB10 CB14 CB19 DA05  
DA11 DA35 EA29

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**